

## HODNOCENÍ KVALITY REGENERÁTU CHROMITOVÉ FORMOVACÍ SMĚSI EVALUATION QUALITY OF RECLAIM CHROMITE MOULDING MIXTURE

F. MIKŠOVSKÝ<sup>1</sup>, P. KOZELSKÝ<sup>2</sup>

**ABSTRAKT:** Quality reclaim chromite mixtures with furan binder is evaluated by granulometry, volume weight of opening material and microscopic analysis. Annealing loss taken over from mixture with silica sand. does not correspond reality due to reason oxidation of Fe chromite grains. The aim of the work is to determine new methodology of annealing losses of chromite regenerate simply applicable also in ordinary common laboratory.

**KLÍČOVÁ SLOVA:** slévárenství; ztráta žíháním, , chromitová směs, kvalita regenerátu foundry idustry, annealing loss, chromite mixtures, quality reclaim

### 1 ÚVOD

Kvalita chromitového regenerátu s organickým pojivem je hodnocena především granulometrií, sypným objemem ostřiva [ 1, 2 ] nebo mikroskopickým vzhledem povrchu regenerátu. Ztráta žíháním , přestože se jedná o jednu z rozhodujících hodnot pro hodnocení obsahu spalitelných nebo teplem rozložitelných látek se neprovádí, protože se vlivem oxidace Fe naopak tato hodnota zvyšuje. Cílem předložené práce je stanovit metodiku ztráty žíháním u chromitového regenerátu použitelnou ve slévárenských provozech.

Chromit

- teoretický vzorec je  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , ale vždy obsahuje izomorfní příměs magnesiochromitu  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  a rovněž dalších členů ( $\text{Fe}^{+3}$ , Mn, Zn, Al). Patří do řady tzv. spinelidů, symetrie je kubická (oddělení hexaoktaedrické) a struktura je normální spinelová. Minerál je hnědočerný až černý, kovově až polokovově lesklý, neprůhledný, bez štěpnosti, má hnědý vryp; většinou je nemagnetický. Tvrdost 5, hustota 4,5 – 4,8  $\text{g.cm}^{-3}$ . Vyskytuje se v podobě zrnitých agregátů, je kusový nebo i celistvý.

### 2 POSTUP PRACÍ

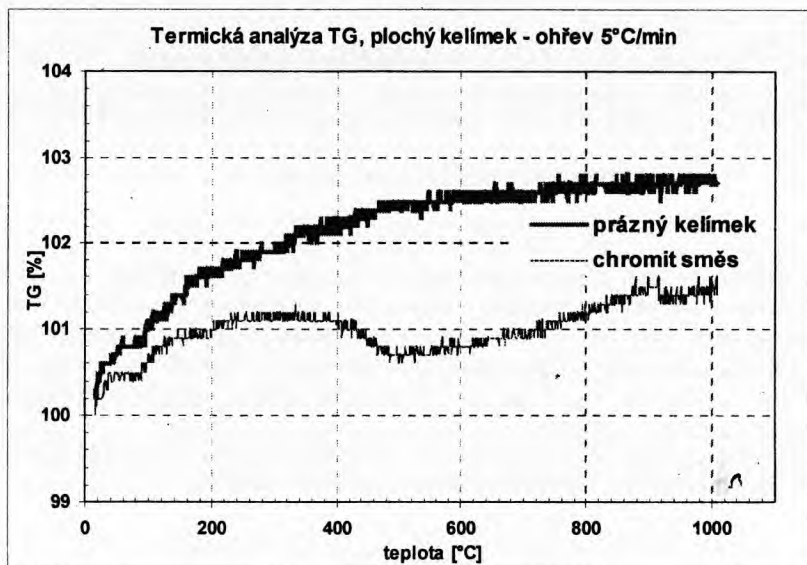
Výchozím bodem bylo studium chování vzorků při ohřevu pomocí termické analýzy (DTA, TG). Na zařízení fy. Netzsch STA 409 byly testovány vzorky jak chromit-furanové směsi, tak i nového ostřiva. Měření se provádělo v oxidační atmosféře při velmi pomalém nárůstu teploty ( $5^\circ\text{C/min.}$ ) proto, aby byl modelován postup zkoušky ztráty žíháním. Z řady měření, kdy se sledoval vliv velikosti kelímku, výšky nasypaného vzorku a teploty na reprodukovatelnost zkoušky, byla stanovena optimální teplota žíhání.

---

<sup>1</sup> Ing. František Mikšovský, CSc. – Katedra slévárenství, FMFI, VŠB-TU Ostrava

<sup>2</sup> Ing. Petr Kozelský, CSc. – Katedra slévárenství, FMFI, VŠB-TU Ostrava

Příklad jednoho měření je uveden na obr.1 a ukazuje, že změny hmotnosti (TG) jsou významné až nad teplotou 700°C. Použití nového chromitu bylo podstatné pro odlišení tepelné degradace pojiva (ztráta hmotnosti) a oxidace kovového Fe.



Obr.1. Termická analýza chromit-furanové směsi

Na základě těchto zkoušek bylo provedeno srovnávací měření v žíhací peci, také na novém chromitu i na modelové chromitové směsi, která měla složení:

- 100 h.d. chromit
- 1,2 h.d. furanová pryskyřice
- 0,5 h.d. tvrdidlo

Byl sledován vliv : - teploty žíhání  
 - doby žíhání  
 - výšky nasypaného vzorku.

#### a – vliv teploty žíhání na změnu hmotnosti vzorku

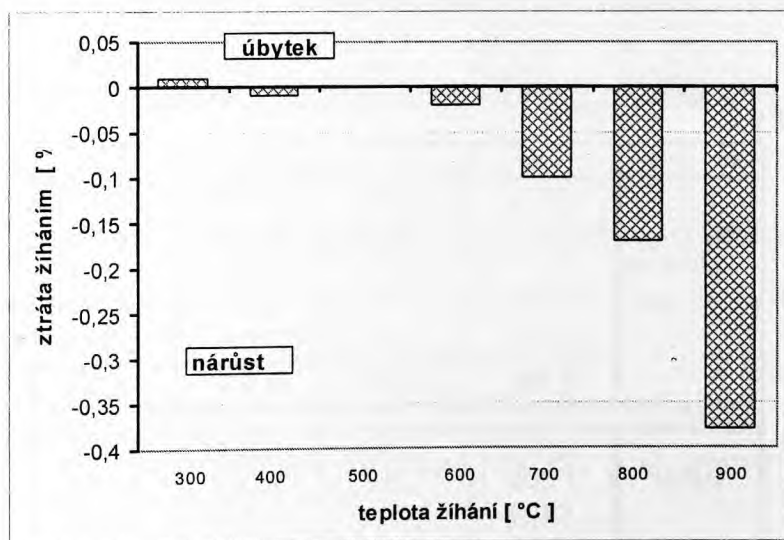
Vzorky směsi i nového chromitu byly žíhány 1hod. v oxidační atmosféře na teploty od 300 do 900°C obr. 2 a tab. I. Výsledky měření potvrdily skutečnost z DTA a TG, že **nový chromit** do teploty 700°C mění svoji hmotnost pouze nepatrně („oxiduje“). Změny hmotnosti byly v intervalu teplot 300 – 600°C pouze v rámci rozptylu stanovení, t.j. 0,01%, při 300°C (úbytek) do minus 0,02% (t.zn. nárůst hmotnosti). Výrazná změna nastává od 700°C, kdy je zvýšení hmotnosti o 0,1% při 900°C je již zvýšení hmotnosti o 0,38%.

Vliv tepelné expozice se významně projevil i při žíhání chromit-furanové směsi. Při nízkých teplotách 300 a 400°C se furanové pojivo žíháním ještě neodstranilo proto byla hodnota ztráty žíháním pouze 0,39 respektive 1,01%. V intervalu 500 – 600°C byl úbytek hmotnosti nejvyšší a blížil se obsahu pojiva modelové laboratorní směsi 1,28 a 1,27%.

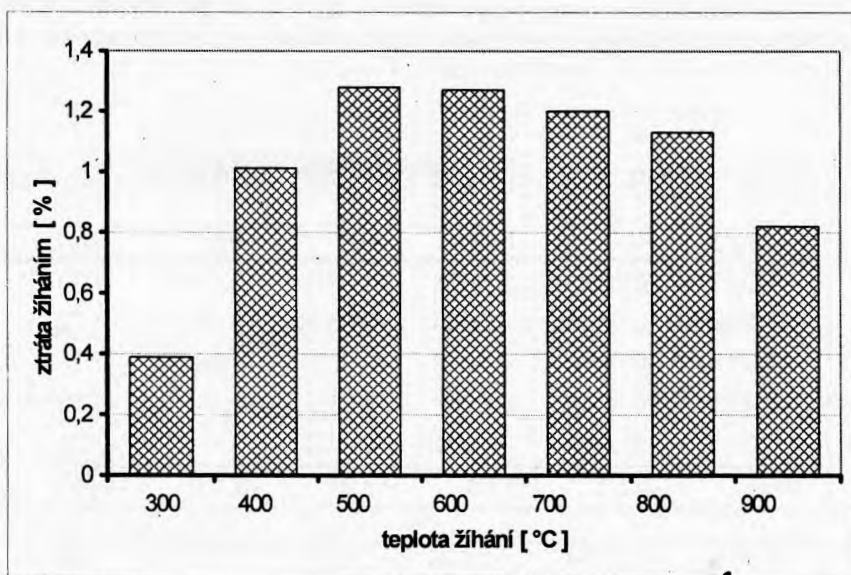
Významné snížení této hodnoty nastalo při 800°C 1,13% a při 900°C 0,82%. U takto vysokého teplotního namáhání se již projevuje oxidace Fe, která působí proti úbytku hmotnosti a výsledkem je nižší hmotnost vzorku.

**Tab.I.** Vliv teploty žíhání na změnu hmotnosti (%) – nový chromit a chromit-furanová směs

teplota °C	300	400	500	600	700	800	900
nový chromit	0,0000	-0,0163	0,0064	-0,0216	-0,1061	-0,2078	-0,4077
	0,0090	-0,0144	-0,0064	-0,0376	-0,0557	-0,1204	-0,3651
	0,0214	-0,0075	0,0013	-0,0084	-0,0801	-0,1794	-0,3845
	0,0000	-0,0059	-0,0049	-0,0188	-0,1183	-0,1632	-0,3984
	0,0100	-0,0045	0,0095	-0,0225	-0,1421	-0,2004	-0,3609
	<b>0,01</b>	<b>-0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,02</b>	<b>-0,10</b>	<b>-0,17</b>	<b>-0,38</b>
směs	0,4080	1,0534	1,2616	1,2756	1,1316	1,0854	0,7837
	0,3855	1,0266	1,2984	1,2782	1,1992	1,2125	0,8461
	0,3874	1,0347	1,2885	1,2579	1,1990	1,1384	0,8039
	0,3834	0,9818	1,2927	1,2758	1,2575	1,1302	0,8758
	0,3618	0,9611	1,2535	1,2697	1,2236	1,1068	0,8007
	<b>0,39</b>	<b>1,01</b>	<b>1,28</b>	<b>1,27</b>	<b>1,20</b>	<b>1,13</b>	<b>0,82</b>



Obr. 2. Vliv teploty žíhání na změnu hmotnosti – nový chromit (data tab. I.)



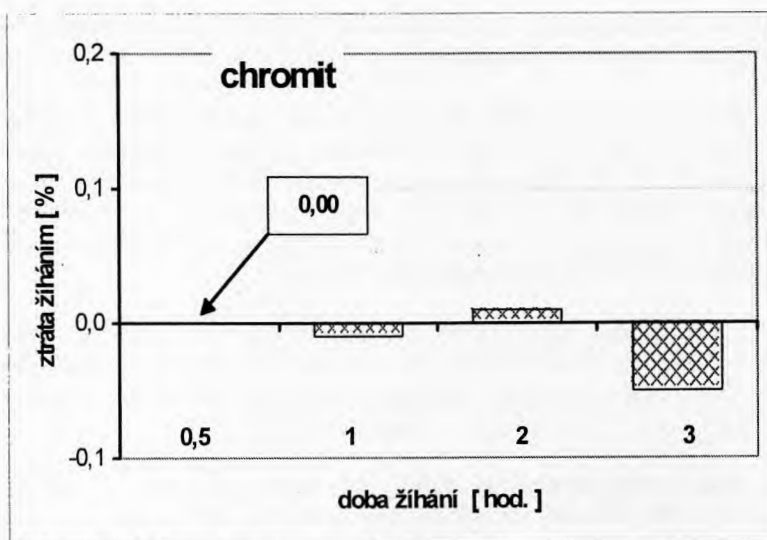
Obr. 3. Vliv teploty žhánání na změnu hmotnosti – chromit-furanová směs (data tab. I.)

**b – vliv doby žhánání na změnu hmotnosti vzorku**

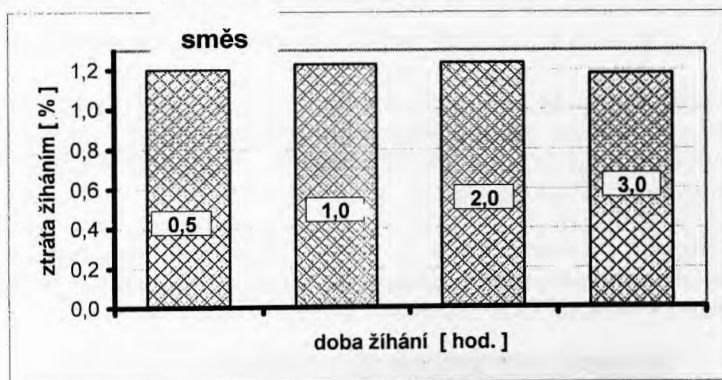
Tato část zkoušek ověřila a stanovila optimální dobu žhánání vzorků. Byly zvoleny časy od 0,5 do 3hod. při konstantní teplotě 550°C. Výsledky tab.II, obr.4 a 5 ukazují, že se vliv doby žhánání projevil u nového chromitu až při 3hod. tepelného namáhání a to zvýšením hmotnosti o 0,05%, což je sice nízká hodnota, přesto je znatelně vyšší než u kratších časů, kde se pohybovala od + 0,02 do minus 0,01% změny hmotnosti.

**Tab.II.** Vliv doby žhánání na změnu hmotnosti (%) – nový chromit a chromit-furanová směs (550°C).

čas - hod.	0,5	1	2	3
nový chromit	0,010	-0,020	0,156	-0,054
	-0,010	-0,023	-0,042	-0,065
	-0,012	-0,016	0,003	-0,065
	0,006	0,008	-0,035	-0,045
	0,008	-0,015	-0,050	-0,021
	<b>0,00</b>	<b>-0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>-0,05</b>
směs	1,193	1,246	1,218	1,178
	1,200	1,257	1,263	1,172
	1,198	1,217	1,268	1,224
	1,192	1,226	1,238	1,177
	1,223	1,206	1,192	1,194
	<b>1,20</b>	<b>1,23</b>	<b>1,24</b>	<b>1,19</b>



Obr. 4. Vliv doby žhání na změnu hmotnosti – chromit (data tab. II.)



Obr. 5. Vliv doby žhání na změnu hmotnosti – chromit-furanová směs (data tab. II.)

Uvedené výsledky dovolily učinit závěry o době a teplotě žhání, které byly následně použity pro sledování provozních směsí.

### Provozní směsi

Navržená metodika byly použita pro hodnocení několika typů provozních chromito-furanových směsí :

- a – chromitový separát
- b – použita modelová chromit-furanová směs
- c – vzorek líce formy

Všechny 3 vzorky chromitové směsi s furanovou pryskyřicí byly odebrány ve slévárně masivních ocelových odlitků a lišily se navzájem rozdílnou tepelnou expozicí. Při interpretaci výsledků chromit-furanového regenerátu z masivních odlitků je nutné posuzovat opatrně, protože se extrémním tepelným namáháním ostřiva mění jeho charakter. Pro zjednodušení je možné formu rozdělit do několika zón podle teploty prohřátí.

Nové chromitové ostřívo není feromagnetické a také jeho doprovodné minerály jako ferochromit a picrochromit jsou nemagnetické.

Ve vzdálenosti do 15 mm od odlitku dosahuje teplota prohřátí 1200 – 1250°C, zrna ostřiva jsou silně narušena. Při tomto extrémním namáhání dochází k difusním procesům, kdy na povrchu chromitových zrn narůstá koncentrace oxidů Fe ve formě výpotků. V redukčním prostředí degradace furanového pojiva může dojít až k redukci a vyloučení čistého Fe s následnou změnou magnetických vlastností. Tato vrstva je charakteristická také tím, že ve směsi chybí pojivové mosty furanové pryskyřice (obr.6).

V další vrstvě 15 – 30mm od stěny odlitku dosahuje teplota 1000°C, vyskytuje se méně výpotků na zrnech a začínají se také objevovat malé zbytky pojivových mostů pryskyřice. Tato oblast je proto také charakteristická minimální pevností směsi po odlití, t.zn. vysokou rozpadavostí.

Teprve tam, kde teplota nedosáhla 800°C, t.j. 60 a více mm od odlitku (podle jeho hmotnosti) nejsou patrné zásadní změny na charakteru zrn chromitu, t.zn. jsou bez známek vyredukovaného Fe na povrchu zrn. Právě množství čistého Fe na chromitových zrnech a dlouhá doba zahřívání vede při stanovení ztráty žiháním podle staré metodiky (900°C/2hod. v oxidační atmosféře) k jeho oxidaci a tím změně hmotnosti chromitu – zvýšení hmotnosti proti výchozímu stavu.

Výsledky ztráty žiháním u provozních vzorků všechny tyto závěry potvrzují obr.7 a 8.

a – **chromitový separát** – je regenerát provozní směsi dvouvrstvé formy (chromit – furan a křemenné ostřívo – furan) po otírce a separaci chromitu a  $\text{SiO}_2$ . Synná hmotnost separátu 2,25g·cm<sup>3</sup>. Tento vzorek představuje průměrné tepelné zatížení formovací směsi. Naměřená hodnota ztráty žiháním je 0,29%

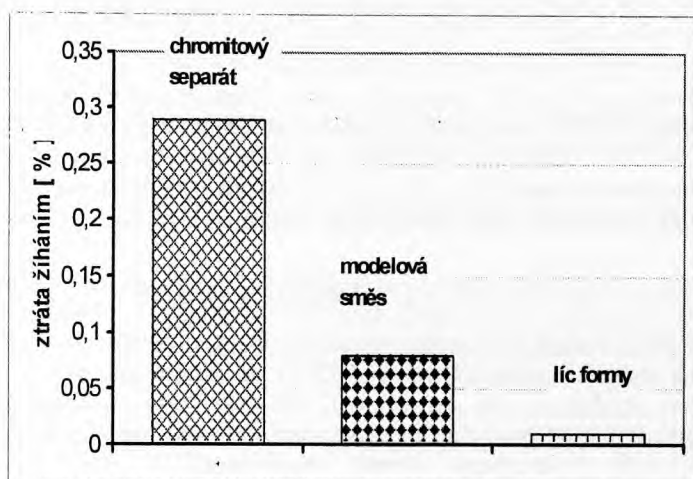
b – **modelová chromit-furanová směs** je vrstva, která byla namáhána vyšším tepelným zatížením, t.zn. je zde oprávněný předpoklad zvýšení tepelného rozkladu pojiva. Měření tento předpoklad potvrdilo a hodnota ztráty žiháním této vrstvy byla 0,08%.



Obr.6. Popraskaná a degradovaná zrna chromitu lícní vrstvy formy

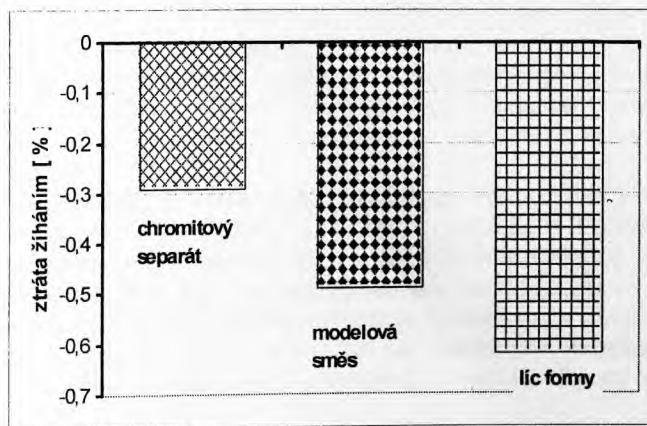


c – lícní vrstva nepravého jádra – vzorek byl odebraný u líce ocelového odlitku o hmotnosti 45,5t. Zde se potvrdilo, že degradace pojiva proběhla téměř dokonale již ve formě a proto hodnota ztráty žíháním byly nenížší a to pouhých 0,01%.



Obr.7. Ztráta žíháním provozních chromit-furanových směsí – chromitový separát, modelová směs a vzorek líce formy (550°C/1hod.)

Pro srovnání uvádíme ještě hodnoty ztráty žíháním provozní směsi stanovené podle staré metodiky (900°C/2hod.). U chromitového separátu minus 0,29%, u modelové směsi minus 0,48% a u líce formy minus 0,62%. Tento výsledek koresponduje s předchozím rozbořem. S rostoucím tepelným zatížením klesá množství zbytkového furanového pojiva, ale zároveň roste obsah vyredukovaného Fe na povrchu zrn, které se následně při dlouhodobém žíhání oxiduje. Součet těchto protichůdných dějů může vést až k tomu, že ztráta žíháním (podle staré metodiky) je záporná, t.zn. nárůst hmotnosti vzorku (obr.8).



Obr.8. Ztráta žíháním provozních chromit-furanových směsí podle staré metodiky – chromitový separát, modelová směs a vzorek líce formy (900°C/2hod.)

### 3 NAVRŽENÁ METODIKA

Zkušební zařízení:

ploché korundové kelímky, analytické váhy (citlivost 0,01mg ), žíhací pec s regulovatelnou teplotou do 1 000°C, exsikátor s vysoušecí náplní, sušárna s automatickou regulací.

Postup zkoušky:

do vyžíhaného kelímku se naváží vysušený vzorek chromitového regenerátu (115°C, do konstantní hmotnosti). Výška nasypaného vzorku maximálně do výšky 3mm. Kelímek se vzorkem se vloží do žíhací pece vytemperované na 550°C a ponechá se na této teplotě 1 hod. Po vyjmutí a vychladnutí v exsikátoru se zváží a úbytek přepočítá na %. Rozdíl souběžně prováděných zkoušek se nemůže lišit o více než  $\pm 0,03\%$ .

### 4 ZÁVĚR

Navržená metodika respektuje sklon chromitu k jeho oxidaci při žíhání v oxidační atmosféře. Zvolená doba i teplota (1hod. a 550°C) umožňuje stanovit výhradně množství vytvrzené furanové pryskyřice při nezvýšeném obsahu oxidů v chromitovém regenerátu. Výsledek stanovení byl potvrzen na elektronovém mikroskopu mikrosondou. Všechny varianty měření byly provedeny v pěti stanoveních a ve dvou opakováních. Reprodukovatelnost metody  $\pm 0,03\%$ .

### LITERATURA

- [1] Zkoušení formovacích a jádrových směsí. Metody a postupy. Formservis, s.r.o. Brno 2006
- [2] Metodika provádění zkoušek furanového regenerátu. Odborná komise pro formovací materiály KOFOLA Česká slévárenská společnost 1998

*Výzkumná práce vznikla v rámci řešení projektu MPO ČR „Impuls“ reg.č. FI – IM4/137.*